

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-082084

(43)Date of publication of application : 19.03.2003

(51)Int.Cl.

C08G 63/85

(21)Application number : 2002-135742

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 10.05.2002

(72)Inventor : HORI HIDESHI
EBARA FUJITO
SUZUKI TOMOHIRO
HIRAOKA SHOJI

(30)Priority

Priority number : 2001198645 Priority date : 29.06.2001 Priority country : JP

(54) POLYESTER PRODUCTION CATALYST AND METHOD FOR PRODUCING POLYESTER BY USING THE SAME CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyester production catalyst having a high catalytic activity so as to be able to produce a high quality polyester, and a method for producing the polyester by using the catalyst.

SOLUTION: This polyester production catalyst consists of a solution containing 500-100,000 ppm titanium content derived from a solid state titanium compound, which is prepared by dissolving a solid state titanium compound obtained by dehydrating and drying a hydrolysate obtained by hydrolyzing a titanium halide or titanium alkoxide, in the co-presence of an alcohol, in an ethylene glycol-containing solution, with an alkali metal compound and as necessary a magnesium compound, etc.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2003-82084
(P2003-82084A)

(43)公開日 平成15年3月19日(2003.3.19)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 G 63/85

識別記号

F I
C 0 8 G 63/85

テームト(参考)
4 J 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 17 頁)

(21)出願番号 特願2002-135742(P2002-135742)
(22)出願日 平成14年5月10日(2002.5.10)
(31)優先権主張番号 特願2001-198645(P2001-198645)
(32)優先日 平成13年6月29日(2001.6.29)
(33)優先権主張国 日本(J P)

(71)出願人 000005887
三井化学株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(72)発明者 堀 秀 史
山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井
化学株式会社内
(72)発明者 江 原 不 二 人
山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井
化学株式会社内
(74)代理人 100081994
弁理士 鈴木 俊一郎 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリエステル製造用触媒およびこの触媒を用いるポリエステル製造方法

(57)【要約】

【課題】高い触媒活性で優れた品質のポリエステルが製造できるようなポリエステル製造用触媒およびこの触媒を用いるポリエステルの製造方法を提供すること。

【解決手段】ポリエステル製造用触媒は、チタンハロゲン化合物またはチタンアルコキシドを加水分解して得られる加水分解物を、アルコールの共存下に脱水乾燥させて得られる固体状チタン化合物を、エチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解することにより調製され、固体状チタン化合物に由来するチタンの含有量が500～100,000ppmの範囲にある溶液と、アルカリ金属化合物と、必要に応じてマグネシウム化合物などとからなる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 [I-a] チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドを加水分解して得られる加水分解物 (h-1) を、アルコールの共存下に脱水乾燥させて固体状チタン化合物 (t-1) とし、次いで該固体状チタン化合物 (t-1) を、エチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解することにより調製され、固体状チタン化合物 (t-1) に由来するチタンの含有量が 500 ~ 100,000 ppm の範囲にある溶液 (I-a) と、
[B] アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド化合物、脂肪酸アルカリ金属塩、ヒドロキシカルボン酸アルカリ金属塩、アミノ酸アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ金属化合物とからなることを特徴とするポリエステル製造用触媒。

【請求項2】 (I-a) 請求項1に記載のチタンの含有量が 500 ~ 100,000 ppm の範囲にある溶液と、

[B] アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド化合物、脂肪酸アルカリ金属塩、ヒドロキシカルボン酸アルカリ金属塩、アミノ酸アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ金属化合物と、

(II) ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素の化合物とからなることを特徴とするポリエステル製造用触媒。

【請求項3】 [I-b] チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドと、チタン以外の他の元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素の化合物またはその前駆体との混合物を加水分解して得られる加水分解物 (h-2) を、アルコールの共存下に脱水乾燥させて固体状含チタン化合物 (t-2) とし、次いで該固体状含チタン化合物 (t-2) を、エチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解することにより調製され、固体状チタン化合物 (t-2) に由来するチタンの含有量が 500 ~ 100,000 ppm の範囲にある溶液 (I-b) と、

[B] アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド化合物、脂肪酸アルカリ金属塩、ヒドロキシカルボン酸アルカリ金属塩、アミノ酸アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ金属化合物とからなることを特徴とするポリエステル製造用触媒。

【請求項4】 上記チタン以外の他の元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素の化合物またはその前駆体が、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンおよびリンか

らなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素の化合物またはその前駆体であることを特徴とする請求項3に記載のポリエステル製造用触媒。

【請求項5】 (I-b) 請求項3または4に記載のチタンの含有量が 500 ~ 100,000 ppm の範囲にある溶液と、[B] アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド化合物、脂肪酸アルカリ金属塩、ヒドロキシカルボン酸アルカリ金属塩、アミノ酸アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ金属化合物と、(II) ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素の化合物とからなることを特徴とするポリエステル製造用触媒。

【請求項6】 [I-c] チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドを加水分解して得られる加水分解物 (h-1) と、チタン以外の他の元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素の化合物またはその前駆体を加水分解して得られる加水分解物 (h-3) との混合物を、アルコールの共存下に脱水乾燥させて固体状含チタン化合物 (t-3) とし、次いで該固体状含チタン化合物 (t-3) を、エチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解することにより調製され、固体状チタン化合物 (t-3) に由来するチタンの含有量が 500 ~ 100,000 ppm の範囲にある溶液 (I-c) と、

[B] アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド化合物、脂肪酸アルカリ金属塩、ヒドロキシカルボン酸アルカリ金属塩、アミノ酸アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ金属化合物とからなることを特徴とするポリエステル製造用触媒。

【請求項7】 上記チタン以外の他の元素から選ばれる少なくとも 1 種の元素の化合物またはその前駆体が、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素の化合物またはその前駆体である請求項6に記載のポリエステル製造用触媒。

【請求項8】 (I-c) 請求項6または7に記載のチタンの含有量が 500 ~ 100,000 ppm の範囲にある溶液と、[B] アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド化合物、脂肪酸アルカリ金属塩、ヒドロキシカルボン酸アルカリ金属塩、アミノ酸アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ金属化合物と、(II) ベリリウム、マグネシウム、カルシウ

ム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物とからなることを特徴とするポリエステル製造用触媒。

【請求項9】請求項1ないし8のいずれか1項に記載のポリエステル製造用触媒の存在下に、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを重縮合させてポリエステルを製造することを特徴とするポリエステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリエステル製造用触媒およびこの触媒を用いるポリエステルの製造方法に関し、さらに詳しくは、高い重合速度で芳香族ジカルボン酸類と、脂肪族ジオール類とを重縮合することができるとするポリエステル製造用触媒およびこの触媒を用いるポリエステルの製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】ポリエステル、例えばポリエチレンテレフタレートは、機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリア性に優れており、ジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填容器の素材をはじめとしてフィルム、シート、繊維などの素材として好適に使用されている。

【0003】このようなポリエステルは、通常、テレフタル酸などのジカルボン酸と、エチレングリコールなどの脂肪族ジオール類とを原料として製造される。具体的には、まず、芳香族ジカルボン酸類と脂肪族ジオール類とのエステル化反応により低次縮合物（エステル低重合体）を形成し、次いで重縮合触媒の存在下にこの低次縮合物を脱グリコール反応（液相重縮合）させて、高分子量化している。また、場合によっては固相重縮合を行い、さらに分子量を高めている。

【0004】このようなポリエステルの製造方法では、重縮合触媒として、従来アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物などが使用されている。しかしながら、アンチモン化合物を触媒として製造したポリエチレンテレフタレートは透明性、耐熱性の点でゲルマニウム化合物を触媒として製造したポリエチレンテレフタレートに劣っている。また、得られるポリエステル中のアセトアルデヒド含有量を低減させることも要望されている。

【0005】また、ゲルマニウム化合物はかなり高価であるため、ポリエステルの製造コストが高くなるという問題があった。このため製造コストを下げるため、重縮合時に飛散するゲルマニウム化合物を回収して再利用するなどのプロセスが検討されている。ところでチタンは低次縮合物の重縮合反応を促進する作用のある元素であることが知られており、チタンアルコキシド、四塩化チ

タン、シュウ酸チタン、オルソチタン酸などが重縮合触媒として公知であり、このようなチタン化合物を重縮合触媒として利用するために多くの検討が行われている。

【0006】しかしながら、従来のチタン系触媒を重縮合触媒に用いた場合、アンチモン化合物、ゲルマニウム化合物に比べ活性が劣り、得られたポリエステルが著しく黄色に着色するなどの問題があり実用化に至っていないの現状であった。また、これらの触媒を用いて工業的にポリエステルの製造する場合、四塩化チタンや四塩化チタンの部分加水分解物のような塩素を多量に含有する触媒では塩素分の溶出に伴う腐食性が問題になり、塩素分の含量の少ない触媒が望まれる。

【0007】本発明者らは、上記のような従来技術に鑑みてポリエステルの製造に用いられる重縮合触媒について鋭意研究し、特定のチタン化合物を加水分解して得られた加水分解物を脱水乾燥して調製された固体状チタン化合物または固体状含チタン化合物を重縮合触媒として用いることによって、高い触媒活性で優れた品質のポリエステルを製造できることを見いだした。

【0008】本発明者らは、さらに検討を重ねた結果、上記のような触媒調製方法において、脱水乾燥時にアルコールを共存させて得られた固体状チタン化合物または固体状含チタン化合物をエチレングリコールに溶解することによって得られ、チタンの含有量が500~100,000ppmの範囲にある溶液を重縮合触媒として用いると、高い触媒活性で優れた品質のポリエステルの製造できることを見いだして本発明を完成するに至った。

【0009】

【発明の目的】すなわち、本発明は高い触媒活性で優れた品質のポリエステルの製造できるようなポリエステル製造用触媒およびこの触媒を用いるポリエステルの製造方法を提供することを目的としている。

【0010】

【発明の概要】本発明に係るポリエステル製造用触媒は、[I-a]チタンハロゲン化合物またはチタンアルコキシドを加水分解して得られる加水分解物(h-1)を、アルコールの共存下に脱水乾燥させて固体状チタン化合物(t-1)とし、次いで該固体状チタン化合物(t-1)を、エチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解することにより調製され、固体状チタン化合物(t-1)に由来するチタンの含有量が500~100,000ppmの範囲にある溶液(I-a)と、[B]アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド化合物、脂肪酸アルカリ金属塩、ヒドロキシカルボン酸アルカリ金属塩、アミノ酸アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属化合物とからなることを特徴としている。

【0011】また、本発明の他の態様に係るポリエス

ル製造用触媒は、[I-b] チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドと、チタン以外の他の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物またはその前駆体との混合物を加水分解して得られる加水分解物(h-2)を、アルコールの共存下に脱水乾燥させて固体状チタン化合物(t-2)とし、次いで該固体状チタン化合物(t-2)を、エチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解することにより調製され、固体状チタン化合物(t-2)に由来するチタンの含有量が500~100,000ppmの範囲にある溶液(I-b)と、[B] アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド化合物、脂肪酸アルカリ金属塩、ヒドロキシカルボン酸アルカリ金属塩、アミノ酸アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属化合物とからなることを特徴としている。

【0012】さらに、本発明の他の態様に係るポリエステル製造用触媒は、[I-c] チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドを加水分解して得られる加水分解物(h-1)と、チタン以外の他の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物またはその前駆体を加水分解して得られる加水分解物(h-3)との混合物を、アルコールの共存下に脱水乾燥させて固体状チタン化合物(t-3)とし、次いで該固体状チタン化合物(t-3)を、エチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解することにより調製され、固体状チタン化合物(t-3)に由来するチタンの含有量が500~100,000ppmの範囲にある溶液(I-c)と、[B] アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド化合物、脂肪酸アルカリ金属塩、ヒドロキシカルボン酸アルカリ金属塩、アミノ酸アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属化合物とからなることを特徴としている。

【0013】上記アルコールとしては、エチレングリコールまたはグリセリンであることが好ましい。上記エチレングリコール含有溶液は、溶解助剤を1~50重量%含有してもよく、また酸成分を0.1~20重量%含有してもよい。上記溶解助剤としては、グリセリンまたはトリメチロールプロパンが好ましく、上記酸成分としては、硫酸または有機スルホン酸が好ましい。

【0014】上記チタン以外の他の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物またはその前駆体としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物またはその前駆体が挙げられる。

【0015】上記(I-a)、(I-b)および(I-c)から選ばれる、チタンの含有量が500~100,000ppmの範囲にある溶液は、[B] アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド化合物、脂肪酸アルカリ金属塩、ヒドロキシカルボン酸アルカリ金属塩、アミノ酸アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属化合物と、下記化合物(II)と、併用してポリエステル製造用触媒として用いることができる。(II) ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、アンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物。

【0016】上記化合物(II)としては、マグネシウム化合物が好ましい。本発明に係るポリエステルの製造方法は、上記ポリエステル製造用触媒の存在下に、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを重縮合させてポリエステルの製造することを中心としている。

【0017】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係るポリエステルの製造用触媒、この触媒を用いるポリエステルの製造方法およびこの触媒により製造されるポリエチレンテレフタレートについて説明する。本発明に係るポリエステルの製造用触媒は、下記固体状チタン化合物(t-1)をエチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解させた溶液(I-a)（以下「チタン含有EG溶液(I-a)」ともいう。）、下記固体状チタン化合物(t-2)をエチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解させた溶液(I-b)（以下「チタン含有EG溶液(I-b)」ともいう。）、もしくは下記固体状チタン化合物(t-3)をエチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解させた溶液(I-c)（以下「チタン含有EG溶液(I-c)」ともいう。）と、

[B] アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド化合物、脂肪酸アルカリ金属塩、ヒドロキシカルボン酸アルカリ金属塩、アミノ酸アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属化合物とからなるか、またはチタン含有EG溶液(I-a)ないし

(I-c)のいずれかと[B] アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属アルコキシド化合物、脂肪酸アルカリ金属塩、ヒドロキシカルボン酸アルカリ金属塩、アミノ酸アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種のアルカリ金属化合物と下記(II)化合物とからなる。

【0018】チタン含有EG溶液(I-a)

本発明に係るチタン含有EG溶液(I-a)は、チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドを加水分解して得られる加水分解物(h-1)を、アルコールの共存下に脱水乾燥させて固体状チタン化合物(t-1)とし、次いで該固体状チタン化合物(t-1)をエチレングリコールを

含むエチレングリコール含有溶液に溶解させることにより得られる。

【0019】上記チタンハロゲン化物としては、チタン原子とハロゲン原子との結合が少なくとも1つ以上分子内に存在する化合物であり、具体的には四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタンなどの四ハロゲン化チタン；三塩化チタンなどの三ハロゲン化チタン；二塩化チタンなどの二ハロゲン化物および一ハロゲン化チタンが挙げられる。また、チタンアルコキシドとしては、具体的には、チタンテトラブトキシド、チタンテトライソプロポキシドなどが挙げられる。

【0020】チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドを加水分解する方法としては、特に限定されず、例えば①水中にチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドを添加する方法、②チタンハロゲン化物中またはチタンアルコキシド中に水を添加する方法、③水中にチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドの蒸気を含んだガスを通じる方法、④チタンハロゲン化物中またはチタンアルコキシド中に水蒸気を含んだガスを通じる方法、⑤チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドを含んだガスと水蒸気を含んだガスをを接触させる方法などが挙げられる。

【0021】本発明では上記のように加水分解方法は特に限定されないが、いずれの場合でもチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドに大過剰の水を作用させて加水分解を完全に進行させることが必要である。加水分解を完全に進行させず、得られた加水分解物が特公昭51-19477号公報に記載されているような部分加水分解物となる場合には、重縮合触媒としての活性が充分でないことがある。

【0022】加水分解を行う温度は、通常100℃以下、特に0～70℃の範囲であることが好ましい。上記加水分解により得られるチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドの加水分解物(h-1)は、この段階ではオルソチタン酸とも呼ばれる含水水酸化物のゲルである。この含水水酸化物ゲルを、後述するようにアルコールの共存下で脱水乾燥することにより固体状チタン化合物(t-1)が得られる。

【0023】上記のようにチタンハロゲン化物を加水分解すると、チタンハロゲン化物の加水分解物(h-1)を含む酸性溶液が得られ、この酸性溶液のpHは通常1程度である。原料として、チタンハロゲン化物を用いる場合は、脱水乾燥する前に加水分解物(h-1)を含む溶液のpHを2～6に調整することが望ましい。その方法としては、塩基にて一旦塩基性にした後、酸によりpHを2～6に調整する方法、加水分解物(h-1)を含む溶液を塩基により、直接pHを2～6に調整する方法などがある。

【0024】塩基にて一旦塩基性にした後、酸によりpHを2～6に調整する方法としては、特に限定はされ

ず、例えばアンモニアや水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどを用いて一旦pH9～12に調製し、その後、酢酸や硝酸などを用いてpHを2～6に調整すればよい。また、加水分解物(h-1)を含む溶液を塩基により、直接pHを2～6に調整する方法としては、特に限定はされず、例えばアンモニアや水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどを用いてチタン化合物が析出するpH2～6に調整すればよい。

【0025】上記加水分解物(h-1)を含む溶液のpH調整を行う温度は、通常50℃以下、特に40℃以下で行うことが好ましい。加水分解物(h-1)を含む溶液のpHを2～6に調整することにより沈殿物が生成する。このように脱水乾燥する前に加水分解物(h-1)を含む溶液のpHを2～6に調整すると、脱水工程を短時間で行うことができる。また触媒中に塩基由来の窒素、ナトリウム、カリウムなどが残存することが少なく、重縮合触媒としての活性や、これにより製造したポリエステル品質の低下を招くことが少ない。

【0026】次に、上記加水分解物(h-1)を、アルコールの共存下で脱水乾燥することにより固体状チタン化合物(t-1)が得られる。上記加水分解物(h-1)を脱水乾燥させる際に共存させるアルコールとしては、具体的には、エチレングリコールなどの二価アルコール；グリセリンなどの三価のアルコール；メタノール、エタノールなどの一価アルコールなどが挙げられる。これらの中では、二価のアルコール、三価のアルコールが好ましく、特にエチレングリコール、グリセリンが好ましい。

【0027】加水分解物(h-1)を脱水乾燥させる際にアルコールを共存させる方法としては、例えば加水分解物(h-1)を、1～90重量%、好ましくは2～80重量%、特に好ましくは5～50重量%のアルコールを含有する水に懸濁させた後、乾燥させる方法がある。この場合、加水分解物(h-1)をスラリーとした後、数分～数時間保持することが望ましい。

【0028】保持後のスラリーを乾燥させる方法としては、固液分離した後、乾燥させる方法、造粒乾燥機としてスプレードライヤーを使用する方法などがあり、スプレードライヤーを使用することが好ましい。造粒乾燥機としてスプレードライヤーを用いて脱水乾燥する際には、例えば0.1～15重量%、好ましくは0.5～10重量%の加水分解物(h-1)を含むスラリーを、通常80～250℃、好ましくは120～200℃の雰囲気中に噴霧することにより固体状チタン化合物(t-1)を得る。

【0029】このようにして得られた固体状チタン化合物(t-1)は、粒径が1～30μmの範囲にあることが好ましい。上記固体状チタン化合物(t-1)は、共存させるアルコールの種類や濃度、乾燥方法、乾燥の程度によって異なるが、これらの固体状チタン化合物(t-1)

中のチタンの含有量は、通常5～50重量%の範囲にある。50重量%以上の場合、アルコールを含浸した効果がほとんど現れないことがあり、また、5重量%以下の場合、アルコール残存量が多くなりすぎ、均一な固体状チタン化合物(t-1)が得られないことがある。

【0030】本発明では固体状チタン化合物中のチタンの含有量はICP分析法により測定することができる。上記固体状チタン化合物(t-1)は、原料としてチタンハロゲン化物を用いる場合、塩素の含有量が通常0～10000ppm、好ましくは0～100ppmの範囲にある。

【0031】次に、この固体状チタン化合物(t-1)をエチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解することによりチタン含有EG溶液(I-a)が得られる。固体状チタン化合物(t-1)をエチレングリコール含有溶液に溶解する際には、加熱することが好ましく、加熱温度は通常120～200℃、好ましくは140～195℃の範囲である。

【0032】本発明では、固体状チタン化合物(t-1)をエチレングリコール含有溶液に溶解する際に、必要に応じて、溶解助剤および/または酸成分を含むエチレングリコール含有溶液を用いることができる。溶解助剤としては、グリセリン、トリメチロールプロパン、プロピレングリコール、ペンタエリスリトール、ソルビトールなどが挙げられ、グリセリンまたはトリメチロールプロパンが好ましい。

【0033】酸成分としては、硫酸、パラトルエンスルホン酸などの有機スルホン酸；シュウ酸、酢酸、クエン酸などの有機カルボン酸などが挙げられ、硫酸または有機スルホン酸が好ましい。溶解助剤は、エチレングリコール含有溶液に対して1～50重量%、好ましくは1～25重量%となるような量で用いられ、酸成分はエチレングリコール含有溶液に対して0.1～20重量%、好ましくは0.1～10重量%となるような量で用いられる。

【0034】このようにして固体状チタン化合物(t-1)がエチレングリコール含有溶液に溶解した溶液であるチタン含有EG溶液(I-a)が得られる。このチタン含有EG溶液(I-a)は、透明であることが好ましく、後述する方法でヘイズメータにより測定したHAZE値が30%以下、好ましくは10%以下である。

【0035】このチタン含有EG溶液(I-a)は、固体状チタン化合物(t-1)に由来するチタンの含有量が、通常500～100,000ppm、好ましくは1,000～50,000ppmの範囲にある。本発明では溶液中のチタンの含有量はICP分析法により測定することができる。

【0036】チタン含有EG溶液(I-a)中の固体状チタン化合物(t-1)に由来するチタンの含有量が上記範囲内にあると、触媒を重合器に添加する時に重合器に添

加される溶媒量が重合に影響するほど過剰とならず、また、固体状チタン化合物(t-1)の溶解が困難とはならない。チタン含有EG溶液(I-a)は、これのみでポリエステル製造用触媒として用いることができ、また下記化合物(II)と併用してポリエステル製造用触媒として用いることができる。

【0037】チタン含有EG溶液(I-b)

本発明に係るチタン含有EG溶液(I-b)は、チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドと、チタン以外の他の元素から選ばれる少なくとも1種の元素の化合物その前駆体(以下「他の元素の化合物」ということがある。)

との混合物を加水分解して得られる加水分解物(h-2)を、アルコールの共存下で脱水乾燥させて固体状チタン化合物(t-2)とし、次いで該固体状チタン化合物(t-2)をエチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解させることにより得られる。

【0038】ここで他の元素の化合物としては、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、スカンジウム、イットリウム、ランタン、ジルコニウム、ハフニウム、バナジウム、ニオブ、タンタル、クロム、モリブデン、タングステン、マンガン、鉄、ルテニウム、コバルト、ロジウム、ニッケル、パラジウム、銅、亜鉛、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、アンチモンおよびリン

(以下これらの元素を「他の元素」という。)からなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物またはその前駆体が挙げられる。上記他の元素の化合物としては、例えば、水酸化物などが挙げられる。

【0039】これらの他の元素の化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせる用いることができる。チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドと、元素の化合物との混合物を加水分解する方法としては特に限定されず、例えば①他の元素の化合物が溶解または懸濁した水中に、チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドを添加する方法、②水中にチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドと、他の元素の化合物との混合物を添加する方法、③チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドと、他の元素の化合物との混合物中に水を添加する方法、④チタンハロゲン化物中またはチタンアルコキシド中に、他の元素の化合物が溶解または懸濁した水を添加する方法、⑤他の元素の化合物が溶解または懸濁した水中に、チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドの蒸気を含んだガスを通じる方法、⑥水中にチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドの蒸気および他の元素の化合物の蒸気を含んだガスを通じる方法、⑦チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドと、他の元素の化合物との混合物中に水蒸気を含んだガスを通じる方法、⑧チタンハロゲン化物中またはチタンアルコキシドに、水蒸気と他の元素の化合物の蒸気を含んだガスを通じる方法、⑨チタンハロゲン化物またはチタンアルコキ

シドを含んだガスと、他の元素の化合物の蒸気を含んだガスと水蒸気を含んだガスを接触させる方法などが挙げられる。

【0040】本発明では上記のように加水分解方法は特に限定されないが、いずれの場合でも、チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドと、他の元素の化合物との混合物に大過剰の水を作用させて加水分解を完全に進行させることが必要である。加水分解を完全に進行させず、得られる加水分解物が部分加水分解となる場合には、重縮合触媒としての活性が充分でないことがある。

【0041】加水分解の際には、チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシド中のチタン (Ti) と、他の元素の化合物中の他の元素 (E) とのモル比 (E/Ti) は、 $1/50 \sim 50/1$ の範囲であることが望ましい。また加水分解を行う温度は、通常 100°C 以下、好ましくは $0 \sim 70^{\circ}\text{C}$ の範囲であることが好ましい。上記加水分解により得られるチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドと、他の元素の化合物との混合物の加水分解物 (h-2) は、この段階ではオルソチタン酸とも呼ばれる含水水酸化物ゲルを含む含水複合水酸化物ゲルである。このゲルを、後述するようにアルコールの共存下で脱水乾燥することにより固体状含チタン化合物 (t-2) が得られる。

【0042】上記のように固体状含チタン化合物 (t-2) を加水分解することにより加水分解物 (h-2) を含む溶液が得られる。加水分解物 (h-2) を含む溶液は pH を調整することが好ましく、加水分解物 (h-2) を含む溶液の pH を調整する方法としては、上記加水分解物 (h-1) を含む溶液の pH を調整する方法と同様の方法が挙げられる。

【0043】加水分解物 (h-2) を含む溶液の pH を $2 \sim 6$ に調整することにより沈殿物が生成する。このように脱水乾燥する前に加水分解物 (h-2) を含む溶液の pH を $2 \sim 6$ に調整すると、脱水工程を短時間で行うことができる。また触媒中に塩基由来の窒素、ナトリウム、カリウムなどが残存することが少なく、重縮合触媒としての活性や、これにより製造したポリエステル品質の低下を招くことが少ない。

【0044】次に、上記加水分解物 (h-2) を、アルコールの共存下で脱水乾燥することにより固体状チタン化合物 (t-2) が得られる。上記加水分解物 (h-2) を脱水乾燥させる際に共存させるアルコールとしては、上記加水分解物 (h-1) を脱水乾燥させる際に共存させるアルコールと同様の物が挙げられ、これらの中では、二価のアルコール、三価のアルコールが好ましく、特にエチレングリコール、グリセリンが好ましい。

【0045】上記加水分解物 (h-2) を、アルコールの共存下で脱水乾燥して固体状含チタン化合物 (t-2) を得る方法としては、上記加水分解物 (h-1) を、アルコールの共存下で脱水乾燥して固体状含チタン化合物 (t

-1) を得る方法と同様の方法が挙げられる。このようにして得られた固体状チタン化合物 (t-2) は、粒径が $1 \sim 30 \mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。

【0046】上記固体状含チタン化合物 (t-2) は、その組成は共存させる他の元素の量、共存させるアルコールの種類や濃度、乾燥方法、乾燥の程度によって異なるが、これらの固体状含チタン化合物 (t-2) 中のチタンの含有量は、通常 $5 \sim 50$ 重量% の範囲にある。 50 重量% 以上の場合、アルコールを含浸した効果がほとんど現れないことがあり、また、 5 重量% 以下の場合、アルコール残存量が多くなりすぎ、均一な固体状化合物が得られないことがある。

【0047】上記固体状含チタン化合物 (t-2) は、該化合物 (t-2) 中のチタン (Ti) と、他の元素 (E) とのモル比 (E/Ti) が、 $1/50 \sim 50/1$ 、好ましくは $1/40 \sim 40/1$ 、さらに好ましくは $1/30 \sim 30/1$ であることが好ましい。また上記固体状含チタン化合物 (t-2) は、原料としてチタンハロゲン化物を用いる場合、塩素の含有量が通常 $0 \sim 10000 \text{ ppm}$ 、好ましくは $0 \sim 100 \text{ ppm}$ の範囲にある。

【0048】次に、この固体状含チタン化合物 (t-2) をエチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解することによりチタン含有 EG 溶液 (I-b) が得られる。固体状含チタン化合物 (t-2) をエチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解する方法としては、上記固体状含チタン化合物 (t-1) をエチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解する方法と同様の方法が挙げられる。またこの際用いられるエチレングリコール含有溶液は、上記と同様に必要に応じて、溶解助剤および/または酸成分を含んでもよい。

【0049】このようにして固体状チタン化合物 (t-2) がエチレングリコール含有溶液に溶解した溶液であるチタン含有 EG 溶液 (I-b) が得られる。このチタン含有 EG 溶液 (I-b) は、透明であることが好ましく、後述する方法でヘイズメータにより測定した HAZE 値が 30% 以下、好ましくは 10% 以下である。

【0050】このチタン含有 EG 溶液 (I-b) は、固体状チタン化合物 (t-2) に由来するチタンの含有量が、通常 $500 \sim 100,000 \text{ ppm}$ 、好ましくは $1,000 \sim 50,000 \text{ ppm}$ の範囲にある。チタン含有 EG 溶液 (I-b) 中の固体状チタン化合物 (t-2) に由来するチタンの含有量が上記範囲内にあると、触媒を重合器に添加する時に重合器に添加される溶媒量が重合に影響するほど過剰とならず、また、固体状チタン化合物 (t-2) の溶解が困難とはならない。

【0051】チタン含有 EG 溶液 (I-b) は、これのみでポリエステル製造用触媒として用いることができ、また下記化合物 (II) と併用してポリエステル製造用触媒として用いることができる。

チタン含有EG溶液 (I-c)

本発明に係るチタン含有EG溶液 (I-c) は、チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドを加水分解して得られる加水分解物 (h-1) と、他の元素の化合物またはその前駆体を加水分解して得られる加水分解物 (h-3) の混合物を、アルコールの共存下で脱水乾燥させることにより得られる固体状含チタン化合物 (t-3) をエチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解させることにより得られる。

【0052】加水分解物 (h-1) は、上記固体状含チタン化合物 (t-1) を調製する際に用いられる加水分解物 (h-1) と同じものである。他の元素の化合物は、上記固体状含チタン化合物 (t-2) を調製する際に用いられる他の元素の化合物と同様の化合物である。他の元素の化合物は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0053】他の元素の化合物またはその前駆体を加水分解する方法としては特に限定されず、例えば上記加水分解物 (h-1) を調製する方法においてチタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドに代えて、他の元素の化合物またはその前駆体を用いること以外は同様にして行うことができる。他の元素の化合物またはその前駆体を加水分解することにより加水分解物 (h-3) を含む溶液が得られる。

【0054】チタンハロゲン化物またはチタンアルコキシドを加水分解して得られる加水分解物 (h-1) と、他の元素の化合物またはその前駆体を加水分解して得られる加水分解物 (h-3) の混合物は、上記のような方法で別々に調製した加水分解物 (h-1) の溶液と、加水分解物 (h-3) の溶液とを混合することにより調製することができる。

【0055】加水分解物 (h-1) と加水分解物 (h-3) とは、加水分解物 (h-1) 中のチタン (Ti) と、加水分解物 (h-3) 中の他の元素 (E) とのモル比 (E/Ti) が、 $1/50 \sim 50/1$ の範囲となるように混合することが好ましい。この混合物を、後述するようにアルコールの共存下で脱水乾燥することにより固体状含チタン化合物 (t-3) が得られる。

【0056】加水分解物 (h-1) および加水分解物 (h-3) を含む溶液はpHを調整することが好ましく、加水分解物 (h-1) および加水分解物 (h-3) を含む溶液のpHを調整する方法としては、上記加水分解物 (h-1) を含む溶液のpHを調整する方法と同様の方法が挙げられる。加水分解物 (h-1) および加水分解物 (h-3) を含む溶液のpHを2～6に調整することにより沈殿物が生成する。

【0057】このように脱水乾燥する前に加水分解物 (h-1) および加水分解物 (h-3) を含む溶液のpHを2～6に調整すると、脱水工程を短時間で行うことができる。また触媒中に塩基由来の窒素、ナトリウム、カリ

ウムなどが残存することが少なく、重縮合触媒としての活性や、これにより製造したポリエステル品質の低下を招くことが少ない。

【0058】次に、上記加水分解物 (h-1) および加水分解物 (h-3) を、アルコールの共存下で脱水乾燥することにより固体状含チタン化合物 (t-3) が得られる。上記加水分解物 (h-1) と加水分解物 (h-3) との混合物を脱水乾燥させる際に共存させるアルコールとしては、上記加水分解物 (h-1) を脱水乾燥させる際に共存させるアルコールと同様の物が挙げられ、これらの中では、二価のアルコール、三価のアルコールが好ましく、特にエチレングリコール、グリセリンが好ましい。

【0059】上記加水分解物 (h-1) と加水分解物 (h-3) を、アルコールの共存下で脱水乾燥して固体状含チタン化合物 (t-3) を得る方法としては、上記加水分解物 (h-1) を、アルコールの共存下で脱水乾燥して固体状含チタン化合物 (t-1) を得る方法と同様の方法が挙げられる。このようにして得られた固体状含チタン化合物 (t-3) は、粒径が $1 \sim 30 \mu m$ の範囲にあることが好ましい。

【0060】上記固体状含チタン化合物 (t-3) は、その組成は他の元素の量、共存させるアルコールの種類や濃度、乾燥方法、乾燥の程度によって異なるが、これらの固体状含チタン化合物 (t-3) 中のチタンの含有量は、通常5～50重量%の範囲にある。50重量%以上の場合、アルコールを含浸した効果がほとんど現れないことがあり、また、5重量%以下の場合、アルコール残存量が多くなりすぎ、均一な固体状化合物が得られないことがある。

【0061】上記固体状含チタン化合物 (t-3) は、該化合物 (t-3) 中のチタン (Ti) と、他の元素 (E) とのモル比 (E/Ti) が、 $1/50 \sim 50/1$ 、好ましくは $1/40 \sim 40/1$ 、さらに好ましくは $1/30 \sim 30/1$ であることが好ましい。また上記固体状含チタン化合物 (t-3) は、原料としてチタンハロゲン化物を用いる場合、塩素の含有量が通常0～10000ppm、好ましくは0～100ppmの範囲にある。

【0062】次に、この固体状含チタン化合物 (t-3) をエチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解することによりチタン含有EG溶液 (I-c) が得られる。固体状含チタン化合物 (t-3) をエチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解する方法としては、上記固体状含チタン化合物 (t-1) をエチレングリコールを含むエチレングリコール含有溶液に溶解する方法と同様の方法が挙げられる。またこの際用いられるエチレングリコール含有溶液は、上記と同様に必要に応じて、溶解助剤および/または酸成分を含んでもよい。

【0063】このようにして固体状含チタン化合物 (t-3) がエチレングリコール含有溶液に溶解した溶液であ

るチタン含有EG溶液 (I-c) が得られる。このチタン含有EG溶液 (I-c) は、透明であることが好ましく、後述する方法でヘイズメータにより測定したHAZE値が30%以下、好ましくは10%以下である。

【0064】このチタン含有EG溶液 (I-c) は、固体状チタン化合物 (t-3) に由来するチタンの含有量が、通常500~100,000ppm、好ましくは1,000~50,000ppmの範囲にある。チタン含有EG溶液 (I-c) 中の固体状チタン化合物 (t-3) に由来するチタンの含有量が上記範囲内にあると、触媒を重合器に添加する時に重合器に添加される溶媒量が重合に影響するほど過剰とならず、また、固体状チタン化合物 (t-3) の溶解が困難とはならない。

【0065】チタン含有EG溶液 (I-c) は、これのみでポリエステル製造用触媒として用いることができ、また下記化合物 (II) と併用してポリエステル製造用触媒として用いることができる。

アルカリ金属化合物 [B]

本発明では、上記のように調製された触媒 [I-a]、[I-b] または [I-c] と、アルカリ金属化合物 [B] とを併用する。アルカリ金属化合物は、エチレングリコールなどに溶解して用いることが好ましい。

【0066】このようなアルカリ金属化合物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメトキシドまたはナトリウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシド化合物、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、ラク酸ナトリウム、カブロン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等の脂肪酸アルカリ金属塩、グリコール酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、グルコン酸ナトリウム等のヒドロキシカルボン酸アルカリ金属塩、グルタミン酸ナトリウム、アスパラギン酸ナトリウム等のアミノ酸アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種が用いられる。

【0067】このようなアルカリ金属化合物を併用することによって、高い触媒活性で優れた品質のポリエステルの製造することができる。

化合物 (II)

化合物 (II) は、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛およびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物である。

【0068】ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、マンガン、コバルト、亜鉛、ゲルマニウム、ア

ンチモンおよびリンからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素の化合物としては、これらの元素の酢酸塩などの脂肪酸塩、これらの元素の炭酸塩、硫酸塩、硝酸塩、塩化物などのハロゲン化物、これらの元素のアセチルアセトナート塩、これらの元素の酸化物などが挙げられるが、酢酸塩または炭酸塩が好ましい。

【0069】また、リン化合物としては、元素の周期表第1族、第2族、周期表第4周期の遷移金属、ジルコニウム、ハフニウムおよびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属のリン酸塩、亜リン酸塩が挙げられる。本発明で用いられる化合物 (II) としてより具体的には、アルミニウム化合物としては、酢酸アルミニウムなどの脂肪酸アルミニウム塩、炭酸アルミニウム、塩化アルミニウム、アルミニウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸アルミニウムまたは炭酸アルミニウムが好ましい。

【0070】バリウム化合物としては、酢酸バリウムなどの脂肪酸バリウム塩、炭酸バリウム、塩化バリウム、バリウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸バリウムまたは炭酸バリウムが好ましい。コバルト化合物としては、酢酸コバルトなどの脂肪酸コバルト塩、炭酸コバルト、塩化コバルト、コバルトのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸コバルトまたは炭酸コバルトが好ましい。

【0071】マグネシウム化合物としては、酢酸マグネシウムなどの脂肪酸マグネシウム塩、炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、マグネシウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸マグネシウムまたは炭酸マグネシウムが好ましい。マンガン化合物としては、酢酸マンガンなどの脂肪酸マンガン塩、炭酸マンガン、塩化マンガン、マンガンのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸マンガンまたは炭酸マンガンが好ましい。

【0072】ストロンチウム化合物としては、酢酸ストロンチウムなどの脂肪酸ストロンチウム塩、炭酸ストロンチウム、塩化ストロンチウム、ストロンチウムのアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸ストロンチウムまたは炭酸ストロンチウムが好ましい。亜鉛化合物としては、酢酸亜鉛などの脂肪酸亜鉛塩、炭酸亜鉛、塩化亜鉛、亜鉛のアセチルアセトナート塩などが挙げられ、特に酢酸亜鉛または炭酸亜鉛が好ましい。

【0073】ゲルマニウム化合物としては、二酸化ゲルマニウム、酢酸ゲルマニウムなどが挙げられる。アンチモン化合物としては、二酸化アンチモン、酢酸アンチモンなどが挙げられる。リン化合物のうちリン酸塩としては、リン酸リチウム、リン酸二水素リチウム、リン酸水素二リチウム、リン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸ストロンチウム、リン酸二水素ストロンチウム、リン酸水素

ニストロンチウム、リン酸ジルコニウム、リン酸バリウム、リン酸アルミニウム、リン酸亜鉛などが挙げられる。このうち、特にリン酸ナトリウム、リン酸二水素ナトリウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸水素二カリウムが好ましく使用される。

【0074】また、リン化合物のうち亜リン酸塩としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表第4周期の遷移金属、ジルコニウム、ハフニウム、およびアルミニウムから選ばれる少なくとも1種の金属の亜リン酸塩が使用され、具体的には、亜リン酸リチウム、亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウム、亜リン酸ストロンチウム、亜リン酸ジルコニウム、亜リン酸バリウム、亜リン酸アルミニウム、亜リン酸亜鉛などが挙げられる。このうち、特に亜リン酸ナトリウム、亜リン酸カリウムが好ましく使用される。

【0075】化合物(II)としては、これらのなかでも炭酸マグネシウム、酢酸マグネシウムなどのマグネシウム化合物；炭酸カルシウム、酢酸カルシウムなどのカルシウム化合物；塩化亜鉛、酢酸亜鉛などの亜鉛化合物が好ましい。これらの化合物(II)は、1種単独でまたは2種以上組み合わせて用いることができる。

【0076】このような化合物(II)は、上記チタン含有EG溶液(I-a)、(I-b)または(I-c)中のチタンと、化合物(II)中の金属原子とのモル比(II)/(I-a)、(II)/(I-b)、または(II)/(I-c)で、 $1/50 \sim 50/1$ 、好ましくは $1/40 \sim 40/1$ 、より好ましくは $1/30 \sim 30/1$ の範囲の量で用いられることが望ましい。なお、リン酸塩や亜リン酸塩などのリン化合物を使用する場合は、リン化合物に含まれる金属原子換算である。

【0077】また、化合物(II)として、マグネシウム化合物を使用する場合には、上記チタン含有EG溶液(I-a)、(I-b)または(I-c)中のチタンと、マグネシウム化合物中のMg原子との重量比(Mg/(I-a)、Mg/(I-b)またはMg/(I-c))で、0.01以上、好ましくは0.06~10、特に好ましくは0.06~5の範囲の量で用いられることも望ましい。このような範囲でマグネシウム化合物を使用すると、得られるポリエステルは透明性に優れる。

【0078】アルカリ金属化合物[B]

本発明では、上記のように調製された触媒[A]と、アルカリ金属化合物[B]とを併用する。アルカリ金属化合物は、エチレングリコールなどに溶解して用いることが好ましい。このようなアルカリ金属化合物としては、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物、ナトリウムメトキシドまたはナトリウムエトキシド等のアルカリ金属アルコキシド化合物、酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、ラク酸ナトリウム、カ

ブロン酸ナトリウム、カプリル酸ナトリウム、カプリン酸ナトリウム、ラウリン酸ナトリウム、ミリスチン酸ナトリウム、パルミチン酸ナトリウム、ステアリン酸ナトリウム等の脂肪酸アルカリ金属塩、グリコール酸ナトリウム、乳酸ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム、酒石酸ナトリウム、クエン酸ナトリウム、グルコン酸ナトリウム等のヒドロキシカルボン酸アルカリ金属塩、グルタミン酸ナトリウム、アスパラギン酸ナトリウム等のアミノ酸アルカリ金属塩からなる群より選ばれる少なくとも1種が用いられる。

【0079】このようなアルカリ金属化合物を併用することによって、高い触媒活性で優れた品質のポリエステルを製造することができる。

ポリエステルの製造方法

本発明のポリエステルの製造方法は、上記のポリエステル製造用触媒の存在下に、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを重縮合させてポリエステルを製造する。以下、その一例について説明する。

【0080】(使用原料)本発明に係るポリエステルの製造方法は、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体を原料として用いる。本発明で用いられる芳香族ジカルボン酸としては、テレフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸が挙げられる。

【0081】脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ヘキサメチレングリコール、ドデカメチレングリコールなどの脂肪族グリコールが挙げられる。また、本発明では、芳香族ジカルボン酸とともに、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、デカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などを原料として使用することができ、脂肪族ジオールとともに、シクロヘキサンジメタノールなどの脂環族グリコール、ビスフェノール、ハイドロキノン、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン類などの芳香族ジオールなどを原料として使用することができる。

【0082】さらに本発明では、トリメシン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールメタン、ペンタエリスリトールなどの多官能性化合物を原料として使用することができる。

(エステル化工程)まず、ポリエステルの製造に際して、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とをエステル化させる。

【0083】具体的には、芳香族ジカルボン酸またはそ

のエステル形成性誘導体と、脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体とを含むスラリーを調製する。このようなスラリーには芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体1モルに対して、通常1.005～1.4モル、好ましくは1.01～1.3モルの脂肪族ジオールまたはそのエステル形成性誘導体が含まれる。このスラリーは、エステル化反応工程に連続的に供給される。

【0084】エステル化反応は好ましくは2個以上のエステル化反応基を直列に連結した装置を用いてエチレングリコールが還流する条件下で、反応によって生成した水を精留塔で系外に除去しながら行う。エステル化反応工程は通常多段で実施され、第1段目のエステル化反応は、通常、反応温度が240～270℃、好ましくは245～265℃であり、圧力が0.02～0.3MPaG(0.2～3kg/cm²G)、好ましくは0.05～0.2MPaG(0.5～2kg/cm²G)の条件下で行われ、また最終段目のエステル化反応は、通常、反応温度が250～280℃、好ましくは255～275℃であり、圧力が0～0.15MPaG(0～1.5kg/cm²G)、好ましくは0～0.13MPaG(0～1.3kg/cm²G)の条件下で行われる。

【0085】エステル化反応を2段階で実施する場合には、第1段目および第2段目のエステル化反応条件がそれぞれ上記の範囲であり、3段階以上で実施する場合には、第2段目から最終段の1段前までエステル化反応条件は、上記第1段目の反応条件と最終段目の反応条件の間の条件であればよい。例えば、エステル化反応が3段階で実施される場合には、第2段目のエステル化反応の反応温度は通常245～275℃、好ましくは250～270℃であり、圧力は通常0～0.2MPaG(0～2kg/cm²G)、好ましくは0.02～0.15MPaG(0.2～1.5kg/cm²G)であればよい。

【0086】これらの各段におけるエステル化反応率は、特に制限はされないが、各段階におけるエステル化反応率の上昇の度合いが滑らかに分配されることが好ましく、さらに最終段目のエステル化反応生成物においては通常90%以上、好ましくは93%以上に達することが望ましい。このエステル化工程により、芳香族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとのエステル化反応物(低次縮合物)が得られ、この低次縮合物の数平均分子量が500～5,000程度である。

【0087】上記のようなエステル化工程で得られた低次縮合物は、次いで重縮合(液相重縮合)工程に供給される。

(液相重縮合工程) 液相重縮合工程においては、上記したポリエステル製造用触媒の存在下に、エステル化工程で得られた低次縮合物を、減圧下で、かつポリエステルの融点以上の温度(通常250～280℃)に加熱することにより重縮合させる。この重縮合反応では、未反応

の脂肪族ジオールを反応系外に留去させながら行われることが望ましい。

【0088】重縮合反応は、1段階で行ってもよく、複数段階に分けて行ってもよい。例えば、重縮合反応が複数段階で行われる場合には、第1段目の重縮合反応は、反応温度が250～290℃、好ましくは260～280℃、圧力が0.07～0.003MPaG(500～20Torr)、好ましくは0.03～0.004MPaG(200～30Torr)の条件下で行われ、最終段の重縮合反応は、反応温度が265～300℃、好ましくは270～295℃、圧力が1～0.01kPaG(10～0.1Torr)、好ましくは0.7～0.07kPaG(5～0.5Torr)の条件下で行われる。

【0089】重縮合反応を3段階以上で実施する場合には、第2段目から最終段目の1段前間での重縮合反応は、上記1段目の反応条件と最終段目の反応条件との間の条件で行われる。例えば、重縮合工程が3段階で行われる場合には、第2段目の重縮合反応は通常、反応温度が260～295℃、好ましくは270～285℃で、圧力が7～0.3kPaG(50～2Torr)、好ましくは5～0.7kPaG(40～5Torr)の条件下で行われる。

【0090】このような重縮合反応では、固体状チタン化合物のエチレングリコール溶液(I-a)または固体状含チタン化合物のエチレングリコール溶液(I-b)を、低次縮合物中の芳香族ジカルボン酸単位に対して、金属原子換算で、0.001～0.2モル%、好ましくは0.002～0.1モル%使用することが望ましい。固体状チタン化合物のエチレングリコール溶液(I-a)または固体状含チタン化合物のエチレングリコール溶液(I-b)に加えてさらに化合物(II)を使用する場合、化合物(II)は低次縮合物中の芳香族ジカルボン酸単位に対して、金属原子換算で0.001～0.5モル%、好ましくは0.002～0.3モル%の量で使用することが望ましい。

【0091】このような固体状チタン化合物のエチレングリコール溶液(I-a)および/または固体状含チタン化合物のエチレングリコール溶液(I-b)と、必要に応じて化合物(II)とからなる触媒は、重縮合反応時に存在していればよい。このため触媒の添加は、原料スラリー調製工程、エステル化工程、液相重縮合工程等のいずれの工程で行ってもよい。また、触媒全量を一括添加しても、複数回に分けて添加してもよい。また、化合物(II)を併用する場合、固体状チタン化合物のエチレングリコール溶液(I-a)または固体状含チタン化合物のエチレングリコール溶液(I-b)と同じ工程で添加しても、別の工程で添加してもよい。

【0092】また、重縮合反応では、安定剤の共存下で行われることが望ましい。安定剤として具体的に、トリ

メチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリ-n-ブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリフェニルホスフェート等のリン酸エステル類；トリフェニルホスファイト、トリスドデシルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイトなどの亜リン酸エステル類；メチルアシッドホスフェート、エチルアシッドホスフェート、イソプロピルアシッドホスフェート、ブチルアシッドホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジオクチルホスフェート等のリン酸エステルおよびリン酸、ポリリン酸などのリン化合物が挙げられる。

【0093】このようなリン化合物の添加量は、芳香族ジカルボン酸に対して、該リン化合物中のリン原子換算で、0.005～0.2モル%、好ましくは0.01～0.1モル%の量であることが望ましい。以上のような液相重縮合工程で得られるポリエステル製の極限粘度〔I V〕は0.40～1.0dl/g、好ましくは0.50～0.90dl/gであることが望ましい。なお、この液相重縮合工程の最終段目を除く各段階において達成される極限粘度は特に制限されないが、各段階における極限粘度の上昇の度合いが滑らか分配されることが好ましい。

【0094】なお、本明細書において、極限粘度〔I V〕は、ポリエステル1.2gをo-クロロフェノール15cc中に加熱溶解した後、冷却して25℃で測定された溶液粘度から算出される。この重縮合工程で得られるポリエステルは、通常、溶融押し出し成形されて粒状（チップ状）に成形される。

【0095】（固相重縮合工程）この液相重縮合工程で得られるポリエステルは、所望によりさらに固相重縮合を行うことができる。固相重縮合工程に供給される粒状ポリエステルは、予め、固相重縮合を行う場合の温度より低い温度に加熱して予備結晶化を行った後、固相重縮合工程に供給してもよい。

【0096】このような予備結晶化工程は、粒状ポリエステルを乾燥状態で通常、120～200℃、好ましくは130～180℃の温度に1分から4時間加熱することによって行うことができる。またこのような予備結晶化は、粒状ポリエステルを水蒸気雰囲気、水蒸気含有不活性ガス雰囲気下、または水蒸気含有空気雰囲気下で、120～200℃の温度で1分間以上加熱することによって行うこともできる。

【0097】予備結晶化されたポリエステルは、結晶化度が20～50%であることが望ましい。なお、この予備結晶化処理によっては、いわゆるポリエステルの固相重縮合反応は進行せず、予備結晶化されたポリエステルの極限粘度は、液相重縮合後のポリエステルの極限粘度とほぼ同じであり、予備結晶化されたポリエステルの極限粘度と予備結晶化される前のポリエステルの極限粘度との差は、通常0.06dl/g以下である。

【0098】固相重縮合工程は、少なくとも1段からなり、温度が190～230℃、好ましくは195～225℃であり、圧力が98～0.001MPaG（1kg/cm²G～10Torr）、好ましくは常圧から0.01MPaG（100Torr）の条件下で、窒素、アルゴン、炭酸ガスなどの不活性ガス雰囲気下で行われる。使用する不活性ガスとしては窒素ガスが望ましい。

【0099】このような固相重縮合工程を経て得られた粒状ポリエステルには、例えば特公平7-64920号公報記載の方法で、水処理を行ってもよく、この水処理は、粒状ポリエステルを水、水蒸気、水蒸気含有不活性ガス、水蒸気含有空気などと接触させることにより行われる。このようにして得られた粒状ポリエステルの極限粘度は、通常0.60～1.00dl/g、好ましくは0.75～0.95dl/gであることが望ましい。

【0100】上記のようなエステル化工程と重縮合工程とを含むポリエステルの製造工程はバッチ式、半連続式、連続式のいずれでも行うことができる。本発明に係るポリエステル製造用触媒、特にチタン含有EG溶液（I-a）、（I-b）または（I-c）と化合物（II）からなり、化合物（II）がマグネシウム化合物である触媒は、ポリエチレンテレフタレート製の製造用触媒として好適である。このようなチタン含有EG溶液（I-a）、（I-b）または（I-c）とマグネシウム化合物とからなるポリエステル製造用触媒を用いてポリエチレンテレフタレートを製造するには、例えば原料としてテレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体と、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体と、必要に応じてテレフタル酸以外の芳香族ジカルボン酸および/またはエチレングリコール以外の脂肪族ジオールを用いて、上述したような方法でエステル化、液相重縮合、所望によりさらに固相重縮合を行う。

【0101】この際、テレフタル酸またはそのエステル形成性誘導体は、芳香族ジカルボン酸100モル%に対して、80モル%以上、好ましくは90モル%以上となるような量で用いられ、エチレングリコールまたはそのエステル形成性誘導体は脂肪族ジオール100モル%に対して、80モル%、好ましくは90モル%以上となるような量で用いられる。

【0102】このようにして得られたポリエチレンテレフタレートは、チタンの含有量が1～200ppm、特に1～100ppmの範囲にあることが好ましく、マグネシウムの含有量が1～200ppm、特に1～100ppmの範囲にあることが好ましい。また、該ポリエチレンテレフタレートに含まれるチタンとマグネシウムとの重量比（Mg/Ti）が0.01以上、好ましくは0.06～1.0、特に好ましくは0.06～5の範囲にあることが望ましい。さらに該ポリエチレンテレフタレートは、塩素の含有量が0～1000ppm、好ましくは0～100ppmの範囲にある。

【0103】このようなポリエチレンテレフタレートは、色相に優れ、特に透明性に優れ、アセトアルデヒド含有量が少なく、ボトル用途に用いることが特に好ましい。このようにして製造されたポリエステルは、従来から公知の添加剤、例えば、安定剤、離型剤、帯電防止剤、分散剤、染料等の着色剤などが添加されていてもよく、これらの添加剤はポリエステル製造時のいずれかの段階で添加してもよく、成形加工前、マスターバッチにより添加したものであってもよい。

【0104】本発明によって得られるポリエステルは各種成形体の素材として使用することができ、例えば、熔融成形してボトルなどの中空成形体、シート、フィルム、繊維等に使用されるが、ボトルに使用することが好ましい。本発明によって、得られるポリエステル、例えば上記ポリエチレンテレフタレートからボトル、シート、フィルム、繊維などを成形する方法としては従来公知の方法を採用することができる。

【0105】例えば、ボトルを成形する場合には、上記ポリエチレンテレフタレートを熔融状態でダイより押出してチューブ状パリソンを形成し、次いでパリソンを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、金型に装着することにより中空成形体を製造する方法、上記ポリエチレンテレフタレートから射出成形によりプリフォームを製造し、該プリフォームを延伸適性温度まで加熱し、次いでプリフォームを所望形状の金型中に保持した後空気を吹き込み、金型に装着することにより中空成形体を製造する方法などがある。

【0106】

【発明の効果】本発明に係るポリエステル製造触媒は、従来から重縮合触媒として使用されていたゲルマニウム化合物、アンチモン化合物に比べて高い触媒活性でポリエステルを製造することができる。また、本発明の方法によれば、アンチモン化合物を重縮合触媒として用いる場合に比べて、透明性、色相に優れ、アセトアルデヒドの含有量の少ないポリエステルを得ることができる。

【0107】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0108】

【参考例1】1000mlガラス製ビーカーに脱イオン水500mlを秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン5gを滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら25%アンモニア水を滴下し、液のpHを9にした。これに、室温下で攪拌しながら15%酢酸水溶液を滴下し、液のpHを5にした。生成した沈殿物を濾過により分離した。この沈殿物を脱イオン水で5回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、20重量%エチレングリコール含有水に30分間浸した後、固液分離は洗浄時同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を40℃、1.3kPa(1

0 Torr)、20時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物を得た。得られた固体状チタン化合物はエチレングリコールに溶解する前に10~20μm程度の粒子に粉碎した。

【0109】ICP分析法により測定した固体状チタン化合物中のチタンの含有量は、35.4重量%であった。次に、200mlガラス製フラスコにエチレングリコール100gを秤取し、これに上記固体状チタン化合物を0.34g添加し、150℃で1時間加熱して溶解させた。ICP分析法により測定した溶液中のチタンの含有量は、0.12重量%であった。また、ヘイズメーター(日本電色工業(株)製、ND-1001DP)を用いて測定したこの溶液のHAZE値は1.5%であった。

【0110】

【参考例2】200mlガラス製フラスコにエチレングリコール120gを秤取し、これに参考例1と同様にしして調製された固体状チタン化合物を1.02g添加し、150℃で2時間加熱して溶解させた。ICP分析法により測定した溶液中のチタンの含有量は0.3重量%であり、参考例1と同様にしして測定したHAZE値は1.9%であった。

【0111】

【参考例3】200mlガラス製フラスコにエチレングリコール102gとグリセリン18gを秤取し、これに参考例1と同様にしして調製された固体状チタン化合物を1.69g添加し、170℃で2時間加熱して溶解させた。ICP分析法により測定した溶液中のチタンの含有量は0.5重量%であり、参考例1と同様にしして測定したHAZE値は1.2%であった。

【0112】

【参考例4】300mlガラス製フラスコにエチレングリコール170gとグリセリン30gを秤取し、これに参考例1と同様にしして調製された固体状チタン化合物を5.65g添加し、170℃で2時間加熱して溶解させた。ICP分析法により測定した溶液中のチタンの含有量は1.0重量%であり、参考例1と同様にしして測定したHAZE値は2.1%であった。

【0113】

【参考例5】1000mlガラス製ビーカーに脱イオン水500mlを秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン5gを滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら25%アンモニア水を滴下し、液のpHを5にした。生成した沈殿物を濾過により分離した。この沈殿物を脱イオン水で5回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、20重量%エチレングリコール含有水に30分間浸した後、固液分離は洗浄時同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を40℃、1.3kPa(10 Torr)、20時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物を得た。得

られた固体状チタン化合物はエチレングリコールに溶解する前に10~20ミクロン程度の粒子に粉碎した。

【0114】ICP分析法により測定した固体状チタン化合物中のチタンの含有量は、34.6重量%であった。次に、300mlガラス製フラスコにエチレングリコール170gとグリセリン30gを秤取し、これに上記固体状チタン化合物を5.78g添加し、170℃で2時間加熱して溶解させた。ICP分析法により測定した溶液中のチタンの含有量は1.0重量%であり、参考例1と同様にして測定したHAZE値は2.2%であった。

【0115】

【参考例6】1000mlガラス製ビーカーに脱イオン水500mlを秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながらチタンテトライソプロポキシド7.5gを滴下した。滴下終了後、室温下で30分間攪拌した。攪拌終了後、生成した沈殿物を濾過により、分離した。この沈殿物を、20重量%エチレングリコール含有水に30分間浸した後、固液分離は洗浄時同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を40℃、1.3kPa(10Torr)、20時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物を得た。得られた固体状チタン化合物はエチレングリコールに溶解する前に10~20ミクロン程度の粒子に粉碎した。

【0116】ICP分析法により測定した固体状チタン化合物中のチタンの含有量は、36.3重量%であった。次に、300mlガラス製フラスコにエチレングリコール170gとグリセリン30gを秤取し、これに上記固体状チタン化合物を5.51g添加し、170℃で2時間加熱して溶解させた。ICP分析法により測定した溶液中のチタンの含有量は、1.0重量%であり、参考例1と同様にして測定したHAZE値は3.0%であった。

【0117】

【参考例7】1000mlガラス製ビーカーに脱イオン水500mlを秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン5gを滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら25%アンモニア水を滴下し、液のpHを9にした。これに、室温下で攪拌しながら15%酢酸水溶液を滴下し、液のpHを5にした。生成した沈殿物を濾過により、分離した。洗浄後の沈殿物を、30重量%エチレングリコール含有水でスラリー濃度2.0重量%のスラリーとして30分間保持した後、二流体ノズル式のスプレードライヤーを用いて温度90℃で造粒乾燥を行い、固体状チタン化合物を得た。得られた固体状チタン化合物の粒径分布は0.5~20μmであり、平均粒径は1.8μmであった。

【0118】ICP分析法により測定した固体状チタン化合物中のチタンの含有量は、34.8重量%であつ

た。次に、300mlガラス製フラスコにエチレングリコール170gとグリセリン30gを秤取し、これに上記固体状チタン化合物を5.75g添加し、170℃で2時間加熱して溶解させた。ICP分析法により測定した溶液中のチタンの含有量は、1.0重量%であり、参考例1と同様にして測定したHAZE値は1.3%であった。

【0119】

【参考例8】200mlガラス製フラスコにエチレングリコール120gを秤取し、これにp-トルエンスルホン酸を1.5g添加した後、参考例1と同様にして調製された固体状チタン化合物を6.76g添加し、160℃で1時間加熱して溶解させた。得られた溶液についてICP分析法により測定した溶液中のチタンの含有量は、2.0重量%であり、参考例1と同様にして測定したHAZE値は5.1%であった。

【0120】

【参考例9】200mlガラス製フラスコにエチレングリコール120gを秤取し、これに硫酸を1.5g添加した後、参考例1と同様にして調製された固体状チタン化合物を6.76g添加し、170℃で1時間加熱して溶解させた。得られた溶液についてICP分析法により測定した溶液中のチタンの含有量は、2.0重量%であり、参考例1と同様にして測定したHAZE値は4.8%であった。

【0121】

【参考例10】2000mlガラス製フラスコに脱イオン水1000mlを秤取し、これに酢酸亜鉛二水和物と8.7g溶解させた。続いて5%水酸化ナトリウム水溶液を66g入れ、pH11にした。こうして生成した沈殿物を濾過により分離し、脱イオン水で5回洗浄した。こうして得られた沈殿物9gと、実施例1と同様の処方で調製した洗浄後のチタン化合物の沈殿物78g(チタン含量5.4重量%)とを混合し、20重量%のエチレングリコール含有水に30分間浸した後、固液分離は洗浄同様に濾過により行った。濾過後の沈殿物を40℃、1.3kPa(10Torr)、20時間の減圧乾燥で水分を除去し固体状含チタン化合物を得た。得られた固体状含チタン化合物は、エチレングリコールに溶解する前に、10~20μm程度の粒子に粉碎した。

【0122】ICP分析法により測定した固体状含チタン化合物中のチタン含量は30.2重量%、亜鉛含量は16.8重量%であった。次に、200mlガラス製フラスコにエチレングリコール100gを秤取し、これにp-トルエンスルホン酸を0.5g添加した後、上記固体状含チタン化合物を0.38g添加し、150℃で1時間加熱して溶解させた。得られた溶液についてICP分析法により測定した溶液中のチタン含有量は0.12重量%であり、参考例1と同様にして測定したHAZE値は5.2%であった。

【0123】

【参考例11】1000mlガラス製ビーカーに脱イオン水500mlを秤取し、無水水酸化マグネシウム0.15gを加えて分散させた。氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン5gを滴下した。液性は、滴下とともに酸性となり、分散していた水酸化マグネシウムは溶解した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら25%アンモニア水を滴下し、液のpHを9にした。これに、室温下で攪拌しながら15%酢酸水溶液を滴下し、液のpHを5にした。生成した含チタン複合水酸化物の沈殿物を濾過により分離した。この沈殿物を脱イオン水で5回洗浄した。洗浄後の沈殿物を、20重量%エチレングリコール含有水に30分間浸した後、固液分離は洗浄時同様に濾過により行った。洗浄後の含チタン複合水酸化物を40℃、1.3kPa(10Torr)、20時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状含チタン化合物を得た。得られた固体状含チタン化合物はエチレングリコールに溶解する前に10~20μm程度の粒子に粉碎した。

【0124】ICP分析法により測定した固体状含チタン化合物中の金属チタン含量は33.4重量%、金属マグネシウム含量は3.2重量%であった。次に、200mlガラス製フラスコにエチレングリコール100gを秤取し、これにp-トルエンスルホン酸を0.5g添加した後、上記固体状含チタン化合物を0.36g添加し、150℃で1時間加熱して溶解させた。ICP分析法により測定した溶液中のチタン含有量は0.12重量%であり、参考例1と同様にして測定したHAZE値は5.4%であった。

【0125】

【比較例1】1000mlガラス製ビーカーに脱イオン水500mlを秤取し、氷浴にて冷却した後攪拌しながら四塩化チタン5gを滴下した。塩化水素の発生が止まったら氷浴より取り出し、室温下で攪拌しながら25%アンモニア水を滴下し、液のpHを9にした。これに、室温下で攪拌しながら15%酢酸水溶液を滴下し、液のpHを5にした。生成した沈殿物を濾過により分離した。この沈殿物を脱イオン水で5回洗浄した。洗浄後の固液分離は同様に濾過により行った。洗浄後のチタン化合物を40℃、1.3kPa(10Torr)、20時間の減圧乾燥で水分を除去し、固体状チタン化合物を得た。得られた固体状チタン化合物はエチレングリコールに溶解する前に10~20μm程度の粒子に粉碎した。

【0126】ICP分析法により測定した固体状チタン化合物中のチタンの含有量は、50.7重量%であった。200mlガラス製フラスコにエチレングリコール120gを秤取し、これに上記固体状チタン化合物を2.36g添加し、170℃で2時間加熱したが、溶解させることはできなかった。

【0127】

【参考例12】ポリエステル製造

予め33500重量部の反応液(定常運転時)が滞留する反応器内に、攪拌下、窒素雰囲気中で260℃、0.9kg/cm²G(0.09MPaG)に維持された条件下に、6458重量部/時の高純度テレフタル酸と2615重量部/時のエチレングリコールとを混合して調製されたスラリーを連続的に供給し、エステル化反応を行った。このエステル化反応では、水とエチレングリコールとの混合液が留去された。

【0128】エステル化反応物(低次縮合物)は、平均滞留時間が3.5時間になるように制御して、連続的に系外に抜き出した。上記で得られたエチレングリコールとテレフタル酸との低次縮合物の数平均分子量は、600~1300(3~5量体)であった。重縮合触媒として、参考例1~11で調製した触媒(エチレングリコール溶液)を用い、上記で得られた低次縮合物の重縮合反応を行った。

【0129】触媒は、チタン原子に換算して、生成ポリエチレンテレフタレートに対し9ppmとなるように添加し、さらにリン酸をリン原子に換算して生成ポリエチレンテレフタレートに対し6ppmとなるように加え、285℃、0.1kPa(1Torr)の条件下で重縮合反応を行い、固有粘度が0.68dl/gの液重品ポリエチレンテレフタレートが得られる時間を測定した。その結果を表1に示す。

【0130】

【比較例2】参考例12において、触媒として工業的に用いられている酢酸アンチモンを用いたこと以外は参考例12と同様にして重縮合反応を行った。酢酸アンチモンの添加量は低次縮合物中のテレフタル酸単位に対して、アンチモン原子換算で0.025モル%とした。

【0131】ポリエチレンテレフタレートの固有粘度[IV]が0.68dl/gに達するまでに要した時間(液重時間)は164分であった。

【0132】

【表1】

表1

触媒	液重時間(分)
参考例1	100
参考例2	97
参考例3	95
参考例4	94
参考例5	95
参考例6	91
参考例7	90
参考例8	94
参考例9	92
参考例10	88
参考例11	90
比較例2	164

【0133】

【実施例1】 200mlのガラス製フラスコにエチレングリコール100gを採取し、これに水酸化ナリウム1.74gを添加し、100℃で30分間加熱して溶解させた。

【0134】

【実施例2】 200mlのガラス製フラスコにエチレングリコール100gを採取し、これに水酸化カリウム1.43gを添加し、100℃で30分間加熱して溶解させた。

【0135】

【実施例3】 200mlのガラス製フラスコにエチレングリコール100gを採取し、これにナリウムメトキシド2.35gを添加し、100℃で30分間加熱して溶解させた。

【0136】

【実施例4】 200mlのガラス製フラスコにエチレングリコール100gを採取し、これに酢酸ナリウム3.56gを添加し、100℃で30分間加熱して溶解させた。

【0137】

【実施例5】 200mlのガラス製フラスコにエチレングリコール100gを採取し、これにラウリン酸9.65gを添加し、100℃で30分間加熱して溶解させた。

【0138】

【実施例6】 200mlのガラス製フラスコにエチレングリコール100gを採取し、これにパルミチン酸ナリウム12.1gを添加し、100℃で30分間加熱して溶解させた。

【0139】

【実施例7】 200mlのガラス製フラスコにエチレングリコール100gを採取し、これにステアリン酸ナ

リウム13.3gを添加し、100℃で30分間加熱して溶解させた。

【0140】

【実施例8】 200mlのガラス製フラスコにエチレングリコール100gを採取し、これに乳酸ナリウム4.87gを添加し、100℃で30分間加熱して溶解させた。

【0141】

【実施例9】 200mlのガラス製フラスコにエチレングリコール100gを採取し、これにクエン酸三ナリウム3.74gを添加し、100℃で30分間加熱して溶解させた。

【0142】

【実施例10】 200mlのガラス製フラスコにエチレングリコール100gを採取し、これにグルタミン酸ナリウム7.35gを添加し、100℃で30分間加熱して溶解させた。

【0143】

【実施例11】 重縮合触媒として、参考例7、10～11で調製したチタン触媒のエチレングリコール溶液と、実施例1～10で調製したアルカリ金属化合物のエチレングリコール溶液あるいは未溶解の固体状態のアルカリ金属化合物とを表2に示す組合せで用い、参考例12で得られた低次縮合物の重縮合を行なった。その際各触媒の添加量としては、チタン原子に換算して、生成ポリエチレンテレフタレートに対し、18ppmとなるように参考例7、10～11の溶液を添加し、アルカリ金属化合物をアルカリ金属に換算して生成ポリエチレンテレフタレートに対し、ナトリウムで18ppm、カリウムで30ppmとなるように実施例1～10の溶液あるいは固体状のアルカリ金属化合物を添加し、さらにリン酸をリン原子に換算して生成ポリエチレンテレフタレートに対し、6ppmとなるように加え、285℃、0.1kPa(1Torr)の条件下で重縮合を行い、固有粘度が0.68dl/gの液重品ポリエチレンテレフタレートが得られる時間を測定した。

【0144】次に得られた液重品ポリエチレンテレフタレートを170℃で2時間、予備結晶化を行った後、220℃で窒素ガス雰囲気下で加熱し、固有粘度が0.68dl/gから0.84dl/gになるまで固相重合で分子量を上昇させた。この際に要する時間を上記液重時間とともに表2に示す。得られた固重後のポリエチレンテレフタレートを、除湿エア乾燥機を用いて170℃、4時間乾燥した。乾燥後の樹脂中の水分量は40ppm以下であった。乾燥したポリエチレンテレフタレートを日精ASB機械株式会社製ASB-50を用いて、シリンドラ設定温度265～275℃、成形サイクル26秒前後で成形し、プリフォームを得た。

【0145】得られたプリフォームについて、アセトアルデヒド含有量(AA)を以下の方法で測定した。これ

らの結果についても、上記同様に表2に示す。アセトアルデヒド含有量は、試料2.0gを秤量し、フリーザーミルを用いて冷凍粉碎し、次いで粉碎試料は窒素置換したバイアル瓶に投入、さらに内部標準物質（アセトン）と水を入れて密栓し、バイアル瓶は $120 \pm 2^\circ\text{C}$ の乾燥機で1時間加熱した後、上澄み液をガスクロマトグラフィー（島津製作所（株）製GC-6A）にて測定した。

【0146】

【比較例3】 実施例11において、触媒として工業的

に用いられている酢酸アンチモンを用いたこと以外は、実施例11と同様にして重縮合反応を行なった。酢酸アンチモンの添加量は、アンチモン原子に換算して、生成ポリエチレンテレフタレートに対し、160ppmとなるように添加し、さらにリン酸をリン原子に換算して生成ポリエチレンテレフタレートに対し、15ppmとなるように加えた。

【0147】

【表2】

表 2

	使用した触媒		液重時間 (時間)	固重時間 (時間)	プリフォームAA量 (ppm)
	Ti	アルカリ金属			
実施例11	参考例7	実施例1	1.7	7.4	6.2
	"	実施例2	1.8	7.9	6.0
	"	実施例3	1.6	7.5	6.3
	"	実施例4	1.5	7.6	6.5
	"	実施例5	1.4	7.4	6.4
	"	実施例6	1.5	7.3	6.3
	"	実施例7	1.5	7.4	6.3
	"	実施例8	1.4	7.3	6.4
	"	実施例9	1.5	7.5	6.4
	"	実施例10	1.5	7.6	6.5
	参考例7	酢酸Na	1.6	7.6	6.5
	"	ステアリン酸Na	1.5	7.4	6.3
	"	クエン酸三Na	1.5	7.5	6.4
	"	グルタミン酸Na	1.5	7.6	6.5
	参考例10	実施例1	1.5	7.0	6.6
	参考例11	実施例1	1.6	7.2	6.5
比較例3	酢酸Sb		2.7	8.0	7.0

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 智 博

山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井
化学株式会社内

(72)発明者 平岡 章 二

山口県玖珂郡和木町和木6-1-2 三井
化学株式会社内

Fターム(参考) 4J029 AA03 AB05 AB07 AC01 JF121

JF131 JF141 JF151 JF221

JF321 JF331 JF341 JF361

JF511

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.